1DS#7

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関 国際事務局



(43) 国際公開日 2001 年4 月19 日 (19.04.2001)

PCT

(10) 国際公開番号 WO 01/27988 A1

(51) 国際特許分類7:

H01L 21/3065

(21) 国際出願番号:

PCT/JP00/07082

(22) 国際出願日:

2000年10月12日(12.10.2000)

(25) 国際出願の言語:

日本語

(26) 国際公開の言語:

日本語

(30) 優先権データ: 特願平11/289693

1999年10月12日(12.10.1999) リ

(71) 出願人 /米国を除く全ての指定国について/: 東京 エレクトロン株式会社 (TOKYO ELECTRON LIM-ITED) [JP/JP]; 〒107-8481 東京都港区赤坂五丁目3番 6号 Tokyo (JP). (72) 発明者; および

- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 小林保男 (KOBAYASHI, Yasuo) [JP/JP]. 吉岡正雄 (YOSHIOKA, Masao) [JP/JP]; 〒407-0174 山梨県韮崎市穂坂町三ツ 沢650 東京エレクトロン山梨株式会社内 Yamanashi (JP).
- (74) 代理人: 佐藤一雄、外(SATO, Kazuo et al.); 〒100-0005 東京都千代田区丸の内三丁目2番3号 富士ビル323号 協和特許法律事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (国内): KR, US.
- (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

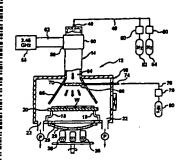
添付公開書類:

— 国際調査報告書

[続葉有]

(54) Title: PROCESSING METHOD

(54) 発明の名称: 処理方法



(57) Abstract: A processing method which comprises washing an organic material and particles adhered to an article to be processed with SC-1 solution, activating a mixture of N2 gas and H2 gas by a plasma to form an active gas species, introducing NF3 gas downstream from the active gas species to thereby activate the NF3 gas, exposing the surface of the article to be processed to the resultant active gas species of NF3 gas to react the active gas species with a film formed by natural oxidation on the article and form a formed film, and heating the article to a predetermined temperature to thereby vaporize the formed film. The method can be employed for reducing the contact resistance defined in the specification even in a fine hole or a narrow portion, while maintaining a good state after processing.

(57) 要約:

この処理方法は、被処理体に付着した有機物及びパーティクルをSC-1液で洗浄した後、N2ガスとH2ガスの混合ガスをプラズマにより活性化して活性ガス種を形成し、この活性ガス種のダウンフローにNF3ガスを添加してNF3ガスを活性化し、形成されたNF3ガスの活性ガス種を被処理体の表面に晒してこれを自然酸化膜と反応させて生成膜を形成し、前記被処理体を所定の温度に加熱することにより前記生成膜を気化させるものである。従って、微細なホールや狭隘な部分であっても、処理後の状態が良好でありながら、コンタクト抵抗の値を減少させることができる。

WO 01/27988 A1

2文字コード及び他の略語については、定期発行される 各*PCT*ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語 のガイダンスノート」を参照。 1

明 細 書

処理方法

技術分野

本発明は、被処理体表面に形成された酸化膜を除去する処理方法に関する。

背景技術

従来、半導体デバイス等の製造工程において、ウェハに形成された微細なホール内の酸化膜を有効に除去する方法としては、例えば、以下のような処理方法がある。

まず、N2ガスとH2ガスの混合ガスをプラズマにより活性化して活性ガス種を形成し、この活性ガス種のダウンフローにNF3ガスを添加してNF3ガスを活性化する。このNF3ガスの活性ガス種をウェハの表面の酸化膜と反応させて生成膜を形成し、その後ウェハを所定の温度に加熱することにより前記生成膜を気化させて除去する。

このような処理方法は、微細なホールや狭隘な部分であっても、処理が可能でしかも処理後の状態が良好である。

しかしながら、この処理方法にあっては、ホール底の酸化膜を除去後、このホールに導電材料を埋め込んだ場合、ホール底とホールに埋め込まれた導電材料との接触部の抵抗(以下、コンタクト抵抗という。)を減少させることができず、従って歩留まりが悪いという問題点があった。

本発明は、上記課題を解決するために成されたものであって、コンタクト抵抗 を減少させることができ、従って歩留まりを向上させることができる処理方法を 提供することを目的としている。

発明の開示

請求の範囲第1項に記載の発明は、被処理体をアンモニアと過酸化水素とを含

む洗浄液で洗浄した後、N2ガスとH2ガスの混合ガスをプラズマにより活性化して活性ガス種を形成し、この活性ガス種のダウンフローにNF3ガスを添加してNF3ガスを活性化し、形成されたNF3ガスの活性ガス種を被処理体の表面に晒してこれを酸化膜と反応させて生成膜を形成し、被処理体を所定の温度に加熱することにより生成膜を気化させ、被処理体を洗浄することを特徴とする。

請求の範囲第2項に記載の発明は、N2ガスの供給流量は、300SCCM以上500SCCM以下であることを特徴とする。

請求の範囲第3項に記載の発明は、H2ガスの供給流量は、200SCCM以上400SCCM以下であることを特徴とする。

請求の範囲第4項に記載の発明は、NF3ガスの供給流量は、20SCCM以上80SCCM以下であることを特徴とする。

請求の範囲第5項に記載の発明は、生成膜を生成する工程のプロセス圧力は、399Pa以上665Pa以下であることを特徴とする。

請求の範囲第6項に記載の発明は、プラズマを発生させる電力は、250W以上350W以下であることを特徴とする。

請求の範囲第7項に記載の発明は、形成された生成膜を加熱するときの加熱温度は、100℃以上であることを特徴とする。

図面の簡単な説明

- 図1は、本発明の処理方法に用いられる処理装置の一例を示す構成図である。
- 図2は、本発明の効果を示す図である。
- 図3は、本発明の効果を示す図である。
- 図4は、N2流量とエッチングレート及び均一性との関係を示す図である。
- 図5は、H2流量とエッチングレート及び均一性との関係を示す図である。
- 図6は、NF3流量とエッチングレート及び均一性との関係を示す図である。
- 図7は、プロセス圧力とエッチングレート及び均一性との関係を示す図である。
- 図8は、マイクロ波出力とエッチングレート及び均一性との関係を示す図である。
 - 図9は、プロセス後の加熱温度とエッチングレートとの関係を示す図である。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明に係る処理方法の実施の形態を図面を参照して説明する。

図1は、本発明に係る処理方法のうち自然酸化膜除去工程に使用される処理装置の一例を示す構成図である。この図において、処理装置12は、N2ガスとH2ガスの混合ガスをプラズマにより活性化するプラズマ形成管14と、被処理体である半導体ウエハWに対して、酸化膜、特に自然酸化膜(大気中の酸素や洗浄液等との接触により意図しないで形成された酸化膜)を除去するための所定の表面処理を行なう処理容器16とを有している。

この処理容器 1 6 の内部には、処理されるウエハが載置される載置台 2 0 が設けられ、またこの処理容器 1 6 の底部の周縁部には、排気口 2 2 が設けられ、処理容器 1 6 内を真空引きできるようになっている。また、載置台 2 0 の下方の処理容器 1 6 の底部には照射口 2 6 が形成されており、この照射口 2 6 には、透過窓 2 8 が設けられている。この透過窓 2 8 の下方には、上記載置台 2 0 を下面側から加熱するための多数の加熱ランプ 3 6 が設けられており、この加熱ランプ 3 6 から放出される加熱用の光線が透過窓 2 8 を透過してウェハWの裏面に入射するようになっている。

一方、プラズマ形成管14は、処理容器16の天井部に開口するとともに、この処理容器16に起立させた状態で取り付けられている。このプラズマ形成管14の上端には、この管内にN2ガスとH2ガスよりなるプラズマガスを導入する導入ノズル46が設けられており、この導入ノズル46にはガス通路48が連結されている。このガス通路48には、それぞれ流量制御器50を介してN2ガス源52及びH2ガス源54が接続されている。

また、上記導入ノズル46の真下には、プラズマ形成部56が設けられている。このプラズマ形成部56は、2.45GHzのマイクロ波を発生するマイクロ波発生源58と、上記プラズマ形成管14に設けたエベンソン型の導波管60よりなり、上記マイクロ波発生源58で発生したマイクロ波を矩形導波管62を介して上記エベンソン型の導波管60へ供給するようになっている。そして、この供給されたマイクロ波によりプラズマ形成管14内にプラズマを立て、H2ガスと

N2ガスの混合ガスを活性化し、ダウンフローを形成し得るようになっている。

上記プラズマ形成管14の下端部の流出口64には、下方へ傘状に広がった覆い部材66が設けられており、載置台20の上方を覆ってガスを効率的にウエハW上に流下させるようになっている。そして、この流出口64の直下には、NF3ガスを供給するためのNF3ガス供給部68が設けられる。このNF3ガス供給部68は、シャワーヘッド70を有し、このシャワーヘッド70は、連通管74、ガス通路76、流量制御器78を介してNF3ガス源80に接続されている。

次に、本発明に係る処理方法について説明する。

まず、被処理体であるウエハを一般にSC-1液又はAPM液と呼ばれるアン モニアと過酸化水素とを含む洗浄液で洗浄する。

次に、このSC-1液で洗浄された半導体ウエハWを、図1に示す処理装置12の載置台20上に載置する。

ウエハWを載置台20に載置したら、処理容器16内を密閉し、内部を真空引きする。そして、N2ガス源52及びH2ガス源54よりN2ガス及びH2ガスをそれぞれ所定の流量で導入ノズル部46よりプラズマ形成管14内へ導入する。これと同時に、マイクロ波形成部56のマイクロ波発生源58より2.45 GH2のマイクロ波を発生し、これをエペンソン型の導波管60へ導いて、これよりプラズマ形成管14内へ導入する。これにより、N2ガスとH2ガスはマイクロ波によりプラズマ化されると共に活性化され、活性ガス種が形成される。この活性ガス種は処理容器16内の真空引きによりダウンフローを形成してプラズマ形成管14内を流出口64に向けて流下することになる。

一方、プラズマ形成管14の外部に配置されたNF3ガス供給部68のリング 状のシャワーヘッド70からは、NF3ガス源80より供給されたNF3ガスが N2ガスとH2ガスよりなる混合ガスのダウンフローの活性ガス種に添加される。 この結果、添加されたNF3ガスもダウンフローの活性ガス種により活性化され る。このようにNF3ガスも活性ガス化され、上記したダウンフローの活性ガス 種と相まってウエハWの表面の自然酸化膜と反応し、Si、N、H、Fの混合し た生成膜を形成する。この処理は低温で反応が促進されるため、室温の状態で生 成膜を形成する。

この時のプロセス条件は、ガスの供給流量に関しては、H2、NF3、N2が、それぞれ300SCCM、60SCCM、400SCCMである。ここで、SCCM (standard cubic centimeters per minute) は、立方センチメートル毎分(標準状態下)を意味する。プロセス圧力は532Pa、プラズマ電力は350W、プロセス時間は1分である。このようにして、ウエハ表面に自然酸化膜と反応した生成膜を形成する。この場合、載置台20の上方は、傘状の覆い部材66により覆われているのでダウンフローの活性ガス種の分散が抑制されて、これが効率的にウエハ面上に流下し、効率的に生成膜を形成することができる。

このように生成膜の形成が完了したならば、H2、NF3、N2のそれぞれのガスの供給を停止すると共に、マイクロ波発生源58の駆動も停止し、処理容器16内を真空引きして残留ガスを排除する。その後、加熱ランプ36を点灯させてウエハWを所定の温度、例えば100℃以上に加熱する。この加熱により、上記生成膜は昇華(気化)する。これにより、ウエハWの自然酸化膜が除去されてウエハ表面にSi面が現れることになる。

この時のプロセス条件は、プロセス圧力が133Pa、プロセス時間は1分程度である。

図2は、このような処理方法を採用した場合と、自然酸化膜除去工程のみで前もってSC-1液(APM液)による処理を行わない場合とについて、コンタクト抵抗の値を比較したものである。この図において、グラフ1(「-O-」で示すグラフ)は、SC-1液による処理後に自然酸化膜除去を行う場合を示し、グラフ2(「-Δ-」で示すグラフ)は、自然酸化膜除去工程のみで前もってSC-1液による処理を行わない場合を示す。この図から明らかなように、SC-1液による光浄後に自然酸化膜除去を行った場合のコンタクト抵抗値は、自然酸化膜除去のみの場合に比べて抵抗値が大幅に減少する。

また、図3は、SC-1液による処理後に自然酸化膜除去を行う場合と、SC-1液による洗浄後DHF液による洗浄を行った場合とについて、コンタクト抵抗の値を比較したものである。この図において、グラフ1(「-O-」で示すグラフ)は、同様にSC-1液による処理後に自然酸化膜除去を行う場合を示し、

グラフ3 (Γ - \times - \rfloor で示すグラフ) は、SC-1液による処理後にDHF液による洗浄を行った場合を示す。この図からもわかるように、SC-1液による洗浄後に自然酸化膜除去を行う場合は、SC-1液による洗浄後DHF液による洗浄を行った場合と比較しても、抵抗値が減少する。

このように、この処理方法にあっては、自然酸化膜除去のみの場合に比してコンタクト抵抗の値を大幅に減少させることができ、歩留まりを向上させることができる。

ところで、上記のような処理方法において、エッチングレート、エッチングの 均一性は処理工程上極めて重要である。そこで、エッチングレート、均一性の向 上を図るべく、プロセスの最適条件を実験に基づき調査した。この結果について 以下説明する。ここで、エッチングレートとは、(上記の処理方法による膜厚の 減少量)/(活性ガス種と酸化膜とを反応させた時間)である。

図4ないし図9は、プロセス条件についての実験結果を示すグラフである。なおこれらの図において、丸印でプロットしているグラフはエッチングレートを、 正方形でプロットしているグラフは均一性を示している。

図4は、H2の流量を300 S C C M、NF3の流量を60 S C C M、マイク 口波出力を350 W、プロセス圧力を532 P a、プロセス時間を1 min、プロセス後加熱(140 °C) 1 minとした場合において、N2 の流量に対するエッチングレート(オングストローム/min)及び均一性(%)の値を示したものである。このグラフからわかるように、N2 流量は、エッチングレートの点から300 S C C M以上が適切であり、均一性も考慮すると、300 ~ 500 S C C Mが好ましい。

図5は、NF3の流量を60SCCM、N2の流量を400SCCM、マイクロ波出力を350W、プロセス圧力を532Pa、プロセス時間を1min、プロセス後加熱 (140°C) 1minとした場合において、H2の流量に対するエッチングレート (オングストローム/min) 及び均一性 (%) の値を示したものである。このグラフからわかるように、H2流量は、エッチングレートの点から200~400SCCM、均一性の点から、300~400SCCMが適切である。

図 6 は、H 2 の流量を 3 0 0 S C C M、N 2 の流量を 4 0 0 S C C M、マイクロ波出力を 3 5 0 W、プロセス圧力を 5 3 2 P a、プロセス時間を 1 m i n、プロセス後加熱 (140°C) 1 m i nとした場合において、NF 3 の流量に対するエッチングレート (オングストローム/m i n) 及び均一性 (%) の値を示したものである。このグラフからわかるように、エッチングレートは、NF 3 流量を変化させてもあまり影響されない。従って、均一性の点から、NF 3 が 2 0~8 0 S C C M が より好ましい。

図8は、H2の流量を300 S C C M、NF3の流量を60 S C C M、N2の流量を400 S C C M、プロセス圧力を532 P a、プロセス時間を1 min、プロセス後加熱(140 °C) 1 minとした場合において、マイクロ波出力

- (W) に対するエッチングレート (オングストローム/min) 及び均一性
- (%)の値を示したものである。このグラフからわかるように、マイクロ波出力
- (W) は、エッチングレート、均一性の点から、250W以上が適切である。また、マイクロ波出力350Wで処理を行ったときにウエハ数枚中1枚にチャージアップダメージが生じたことから350W以下が好ましい。

図 9 は、133 P a で 1 m i n の プロセス後の加熱において、加熱温度 ($^{\circ}$ C) に対するエッチングレート (オングストローム/ m i n) の値を示したものである。このグラフにおいて、80 $^{\circ}$ C の場合は生成膜の気化が充分になされていないことを示している。従って、加熱温度は、エッチングレートの点から 100 $^{\circ}$ C以上が適切である。

なお、これらの図において、「max-min(%)」とは、ウエハ上の複数の点におけるエッチングレートの最大値をmax、最小値をminとしたときの

(max-min)/(max+min)×100(%)で表した均一性を示す。このように、この処理方法にあっては、H2流量,NF3流量、N2流量、マイクロ波出力、プロセス圧力、プロセス時間を所定の値に設定することにより、エッチングレート及びエッチングの均一性を向上させることができる。従って、処理の効率及び均一性を向上させることができる。

以上説明したように、請求の範囲第1項に記載の発明によれば、被処理体をアンモニアと過酸化水素とを含む洗浄液で洗浄した後、自然酸化膜除去工程、すなわち、N2ガスとH2ガスの混合ガスをプラズマにより活性化して活性ガス種を形成し、この活性ガス種にNF3ガスを添加してNF3ガスを活性化し、形成されたNF3ガスの活性ガス種を被処理体の表面に晒してこれを自然酸化膜と反応させて生成膜を形成し、前記被処理体を所定の温度に加熱することにより前記生成膜を気化させるようにしているから、自然酸化膜除去工程のみの場合に比してコンタクト抵抗を大幅に減少させることができ、歩留まりを向上させることができる。

請求の範囲第2項に記載の発明によれば、処理の効率及び均一性を向上させる ことができる。

請求の範囲第3項に記載の発明によれば、処理の効率を向上させることができる。

請求の範囲第4項に記載の発明によれば、処理の均一性を向上させることができる。

請求の範囲第5項に記載の発明によれば、処理の効率及び均一性を向上させることができる。

請求の範囲第6項に記載の発明によれば、処理の効率及び均一性を向上させる ことができる。

請求の範囲第7項に記載の発明によれば、処理の効率を向上させることができる。

請求の範囲

- 1. 被処理体をアンモニアと過酸化水素とを含む洗浄液で洗浄した後、N2ガスとH2ガスの混合ガスをプラズマにより活性化して活性ガス種を形成し、この活性ガス種にNF3ガスを添加してNF3ガスを活性化し、形成されたNF3ガスの活性ガス種を被処理体の表面に晒してこれを酸化膜と反応させて生成膜を形成し、前記被処理体を所定の温度に加熱することにより前記生成膜を気化させ、被処理体を洗浄することを特徴とする処理方法。
- 2. 前記N2ガスの供給流量は、300SCCM以上500SCCM以下であることを特徴とする請求の範囲第1項に記載の処理方法。
- 3. 前記H2ガスの供給流量は、200SCCM以上400SCCM以下であることを特徴とする請求の範囲第1項に記載の処理方法。
- 4. 前記NF3ガスの供給流量は、20SCCM以上80SCCM以下であることを特徴とする請求の範囲第1項に記載の処理方法
- 5. 前記生成膜を生成する工程のプロセス圧力は、399Pa以上665P a以下であることを特徴とする請求の範囲第1項に記載の処理方法。
- 6. 前記プラズマを発生させる電力は、250W以上350W以下であることを特徴とする請求の範囲第1項に記載の処理方法。
- 7. 前記形成された生成膜を加熱するときの加熱温度は、100℃以上であることを特徴とする請求の範囲第1項に記載の処理方法。

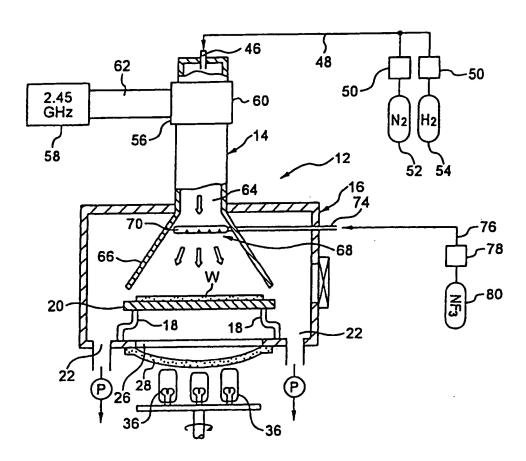


FIG. I

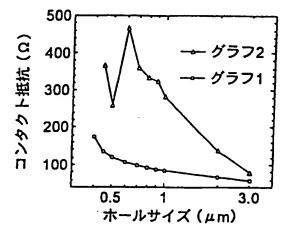


FIG. 2

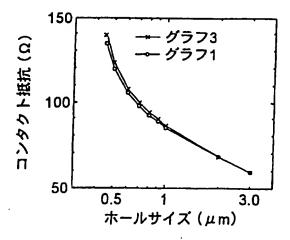
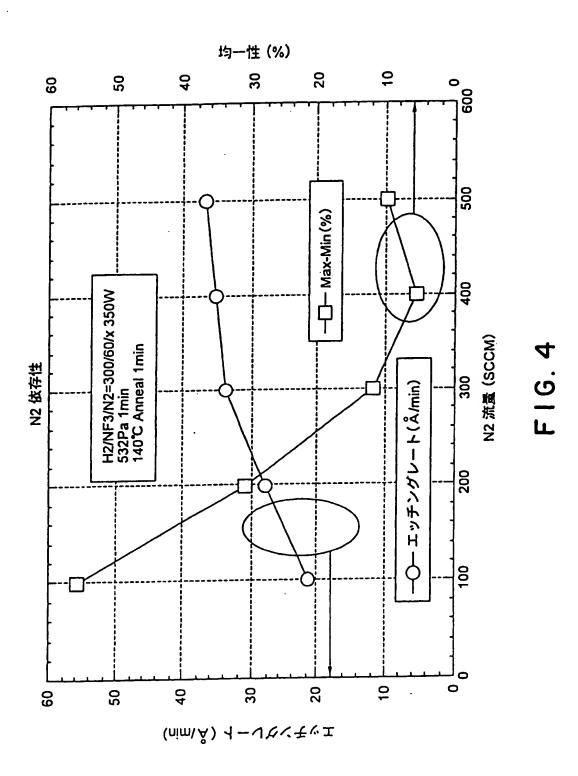
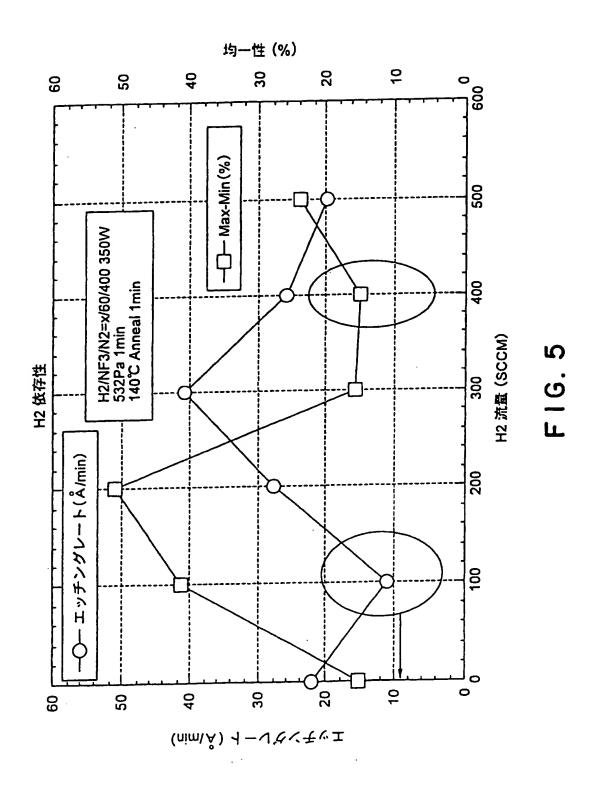
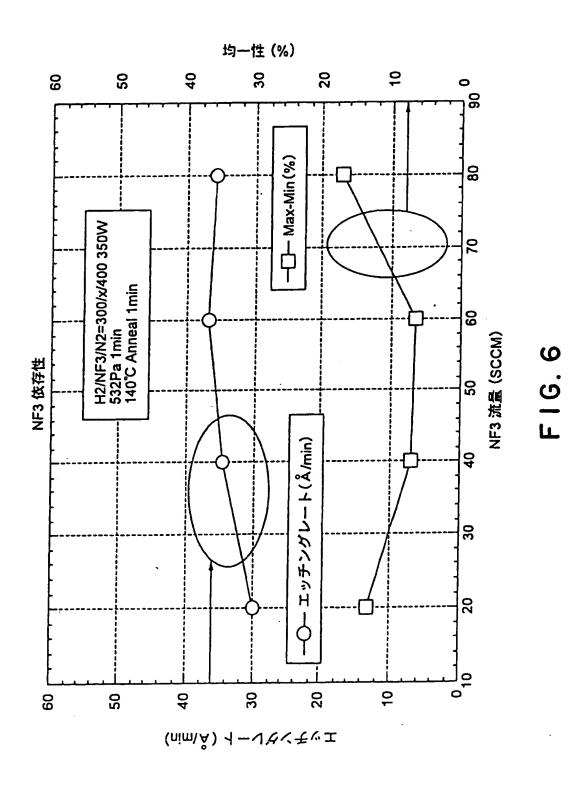
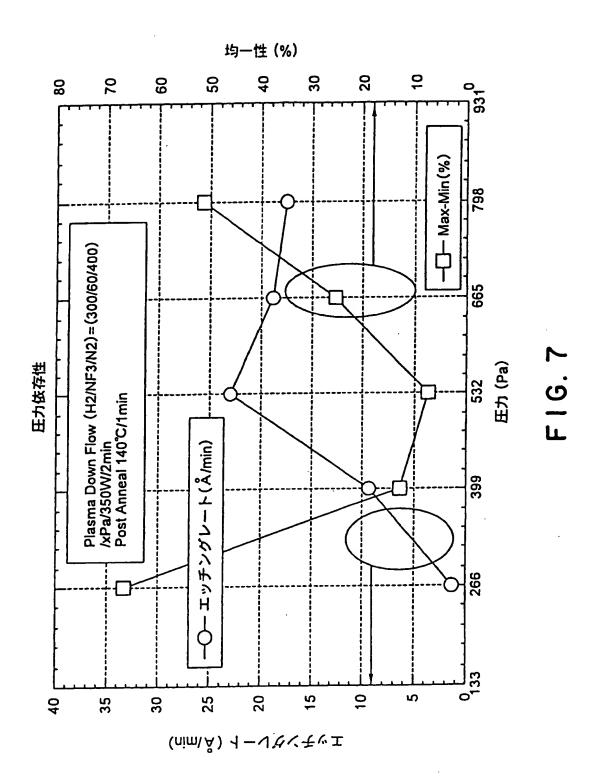


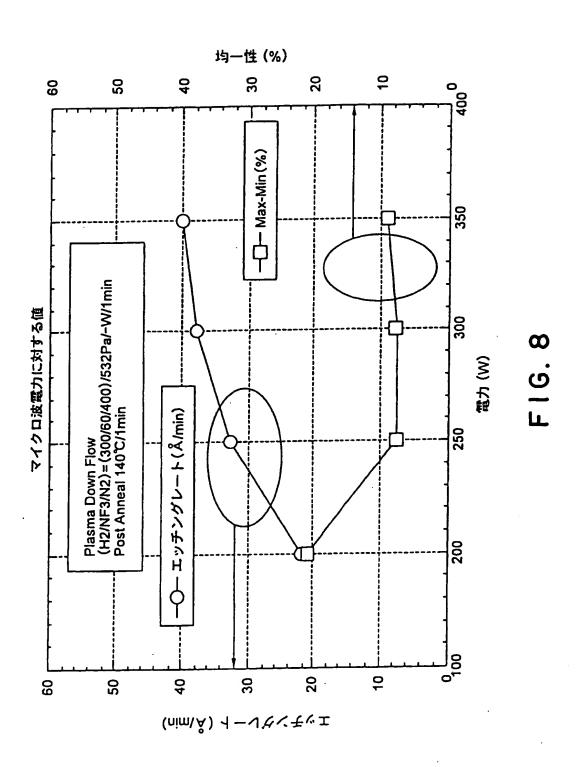
FIG. 3

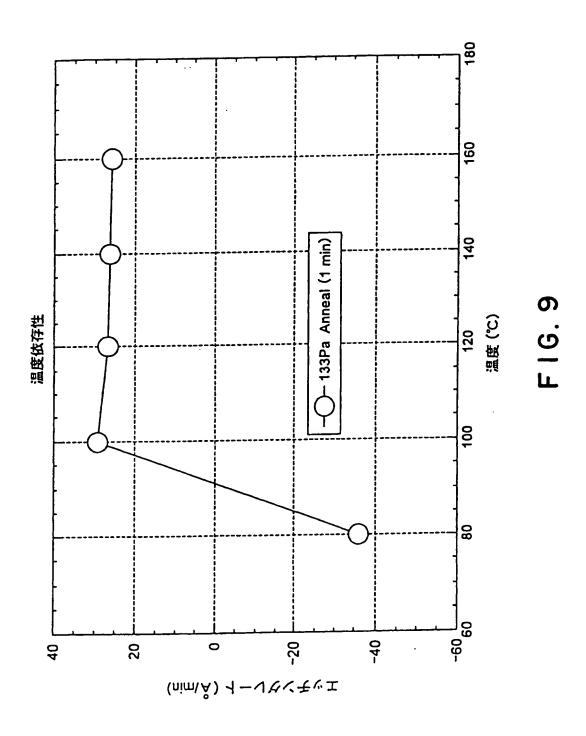












INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/07082

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl ⁷ H01L 21/3065							
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC							
B. FIELDS SEARCHED							
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Int.Cl ⁷ H01L 21/3065							
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1964-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-1998 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2000							
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)							
	MENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		·				
Category*	Citation of document, with indication, where a	· · ·	Relevant to claim No.				
Y	EP, 0887845, A (Tokyo Electron 30 December, 1998 (30.12.98), Column 3, line 40 to Column 13 & JP, 10225316, A	1-7					
Y	EP, 0784337, A (NEC Corporation 16 July, 1997 (16.07.97), Column 17, line 2 to Column 24 & JP, 09-190979, A	1-7					
A	JP, 10-98026, A (Tokyo Electro 14 April, 1998 (14.04.98), Par. Nos. 30 to 47 (Family: r		2-4				
Further	documents are listed in the continuation of Box C.	See patent family annex.					
Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed Date of the actual completion of the international search O4 January, 2001 (04.01.01)		later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art document member of the same patent family ate of mailing of the international search report 16 January, 2001 (16.01.01)					
Name and mailing address of the ISA/		Authorized officer					
Japanese Patent Office		1					
Facsimile No.		Telephone No.					

	国際調査報告	国際出願番号	PCT/JP0	0/07082		
	属する分野の分類(国際特許分類(IPC)) I' H01L 21/3065					
B. 調査を行った分野						
調査を行った最小限資料(国際特許分類(IPC)) Int. Cl' H01L 21/3065						
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報1964-1996年 日本国公開実用新案公報1971-1996年 日本国登録実用新案公報1994-1998年 日本国実用新案登録公報1996-2000年						
国際調査で使用した電子データベース(データベースの名称、調査に使用した用語)						
	5と認められる文献					
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連する。	ときは、その関連する僧	所の表示	関連する 請求の範囲の番号		
Y	EP,0887845,A(東京エレク 年(30.12.98),第3欄第40行~	トロン株式会社),	30.12月1998	1 – 7		
Y	EP,0784337,A(日本電気株 (16.07.97),第17欄第2行~第		-	1 – 7		
A	JP,10-98026,A(東京エレ 1998年(14.04.98),第30〜47段			2-4		
□ C欄の続き	にも文献が列挙されている。	□ パテントファ	ミリーに関する別	紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の選修に公表されたもの 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献(理由を付す) 「O」口頭による開示、使用、展示等に含及する文献「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願 「&」同一パテントファミリー文献						
国際調査を完了した日 04.01.01		国際調査報告の発送日 16.01.01				
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 郵便番号100-8915		特許庁審査官 (権限の 今井 淳一	ある職員) 印	4R 9055		
東京都	5千代田区霞が関三丁目4番3号	電話番号 03-35	81-1101	内線 6376		